

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

10/518344

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
24 décembre 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 03/106145 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
B29C 59/14, C08J 7/18

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR03/50013

(22) Date de dépôt international : 17 juin 2003 (17.06.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02 07443 17 juin 2002 (17.06.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-  
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26 quai Alphonse Le Gallo,  
F-92100 BOULOGNE-BILLANCOURT (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DUMONT,  
Laurent [FR/FR]; 344 Résidence Sainte-Anne, F-73290  
LA MOTTE SERVOLEX (FR). POUCHELON, Alain  
[FR/FR]; 2 rue G. Courteline, F-69330 MEYZIEU (FR).

(74) Mandataires : CABINET PLASSERAUD etc.; 84 rue  
d'Amsterdam, F-75440 PARIS CEDEX 09 (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

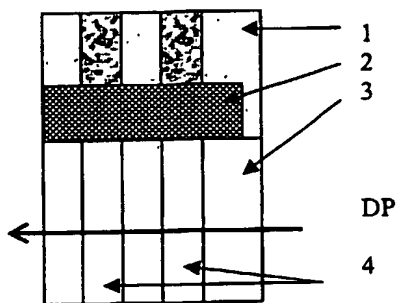
Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD OF TREATING THE SURFACE OF AN ARTICLE COMPRISING SILICON WHICH IS CROSS-LINKED  
BY POLYADDITION

(54) Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT DE SURFACE D'UN ARTICLE COMPORTANT DU SILICONE RETICULE PAR  
POLYADDITION



(57) Abstract: The invention relates to a method of increasing the surface tension (wettability) of an element made from silicon which is cross-linked by polyaddition, using a liquid composition comprising one or more polydimethylsiloxanes (PDMS)  $\alpha$ ,  $\omega$ -dimethylvinyl, one or more poly(dimethyl)(methylhydrogensiloxy)  $\alpha$ ,  $\omega$ -dimethylhydrogen-siloxane, optionally a silicon resin, optionally an ethynylcyclohexanol-type cross-linking retarder, optionally an adhesion promoter (vinyltrimethoxysilane/3-glycidoxypropyltrimethoxysilane/butyl titanate) and a platinum cross-linking catalyst. According to the invention, the silicon surface is treated with uniform atmospheric plasma using a plasma projection device consisting of a rotary head comprising one or more plasma nozzles which are offset in relation to the axis of rotation and which can each generate a plasma jet having an axis parallel to said rotation axis. More specifically, but not exclusively, the articles in question are made from silicon coating/flexible support (e.g. textile) composite materials. The invention is suitable for affixing silicon surfaces which

are cross-linked by polyaddition =Si-H / =Si-vinyl.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé d'augmentation de la tension de surface ("mouillabilité") d'un élément en silicone réticulé par polyaddition, à partir d'une composition liquide comprenant un ou plusieurs PolyDiMéthylSiloxane (PDMS)  $\alpha$ ,  $\omega$ -diméthylVinyle, un ou plusieurs poly(diméthyl)(méthylhydrogénosiloxy)  $\alpha$ ,  $\omega$ -diméthylhydrogéné-siloxane, éventuellement une résine silicone, éventuellement un retardateur de réticulation du type éthynylcyclohexanol, éventuellement un promoteur d'adhérence (vinyltriméthoxysilane/ 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane/ titanate de butyle) et un catalyseur de réticulation au platine. Pour ce faire, il est proposé conformément à l'invention de soumettre la surface silicone à un traitement de surface au plasma atmosphérique homogène, à l'aide d'un appareil de projection de plasma comprenant une tête rotative comportant une ou plusieurs buses à plasma, excentrées par rapport à l'axe de rotation et chacune apte à générer un jet de plasma d'axe parallèle à cet axe de rotation. Les articles plus particulièrement mais non limitativement concernés sont des composites support souple (e.g. textile)/enduction silicone. Application : collage de surfaces silicones réticulées par polyaddition =Si-H / =Si-vinyle.



WO 03/106145 A1



— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

## PROCÉDÉ DE TRAITEMENT DE SURFACE D'UN ARTICLE COMPORTANT DU SILICONE RÉTICULÉ PAR POLYADDITION

Le domaine de l'invention est celui des articles comportant des éléments  
5 en élastomère silicone réticulé par polyaddition de motifs  $\equiv\text{Si-H}$  sur des motifs  $\equiv\text{Si-alcényle}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-Vinyle}$ ) appartenant à des polyorganosiloxanes (POS).

Ces éléments réticulés sont obtenus à partir de préparations silicone liquides, qui peuvent être notamment :

- 10 • des compositions POS vulcanisables par polyaddition, à température ambiante (avec une activation possible à température plus élevée) bicomposantes (RTV II) voire monocomposantes (RTV), présentant avantageusement une viscosité à 25°C au plus égale à 200 Pa.s, de préférence comprise entre 10 et 100 Pa.s;
- 15 • des compositions POS vulcanisables par polyaddition, à la chaleur, bicomposantes ou monocomposantes, dénommées LSR et présentant avantageusement une viscosité à 25°C comprise entre 100 et 1.000 Pa.s;
- 20 • des compositions POS vulcanisables par polyaddition, à la chaleur (EVC), présentant avantageusement une viscosité à 25°C au moins égale à 1.000 Pa.s, de préférence comprise entre 1.000 Pa.s et 10.000 Pa.s.

En particulier, on s'intéresse dans le cadre de l'invention à des articles  
25 silicones du type :

- pièces pour la construction de moules silicones,
- sous-ensembles pour la production de pièces de grande taille,
- composites à enductions silicone mono ou multicouches de protection ou de renfort mécanique de différents supports souples,
- 30 par exemple des supports fibreux, tissés ou non,
- pièces très spécifiques obtenues par surmoulage,
- assemblages de tous ces articles.

Dès lors qu'il est question d'assemblage par collage de tels articles  
35 comportant du silicone, l'homme de l'art se heurte au problème du choix de la colle convenable.

Il est bien connu que le collage des silicones au moyen d'une colle organique est quasiment impossible. Seules les colles silicones permettent,

dans une certaine mesure, d'obtenir un assemblage mais généralement au prix d'une mise en œuvre qui reste grandement perfectible.

Ce problème de collage des silicones est dû à leur très basse énergie de surface, qui a pour conséquence que la plupart des colles n'arrivent pas à mouiller convenablement le support silicone. Il s'ensuit que la cohésion apportée par ledit collage est extrêmement médiocre.

Le besoin de collage de silicone se fait notamment sentir dans la confection d'ensembles multipièces tels que les sacs de protection individuelle d'occupants de véhicules (dénommés également "airbag"), à partir de composites constitués par des supports souples, par exemple des supports fibreux, tissés ou non, et présentant des revêtements multicouches élastomères silicone, utiles comme protection et/ou comme renfort mécanique.

Le collage est également fort utile pour l'assemblage de grandes pièces techniques moulées en silicone, qui ne peuvent être obtenues en une coulée unique, voire aussi pour la réparation de moules ou de pièces endommagées. Il faut alors bien souvent avoir recours à des traitements qui, malgré la complexité de mise en œuvre qu'ils engendrent, n'offrent pas toujours l'assurance de la réussite.

Or, pour faciliter le collage de surfaces en silicone réticulé notamment par polyaddition, il importe d'améliorer la "mouillabilité" de telles surfaces, en augmentant leur tension de surface.

Par ailleurs, il est connu de réaliser des traitements de surfaces de pièces techniques ou de films en plastique. Ces traitements de surface qui ont vocation à préparer ces pièces ou ces films en plastique, à des opérations de revêtements de peinture et de collage, sont destinés à éliminer les impuretés de surface et à changer la structure moléculaire de celles-ci, de sorte que la "mouillabilité" de surface vis-à-vis de liquides tels qu'une colle ou une peinture, est améliorée.

Ainsi, le traitement de surface de pièces techniques en plastique au moyen d'un plasma est une technologie actuellement disponible.

A titre d'illustration, on peut citer le brevet américain US-B-5 837 958 qui décrit un procédé de traitement de surface d'une pièce technique en plastique à l'aide d'une décharge de plasma générée à partir d'un gaz de travail, cette décharge de plasma formant un jet concentré de milieu réactif vis-à-vis de la surface de la pièce technique en plastique à traiter. La surface de la pièce technique à traiter est brossée à l'aide du jet de plasma. Ce brevet

décrit également un générateur de jet concentré permettant la mise en œuvre de ce traitement de surface.

Le brevet US-B-6 265 690 divulgue un appareil pour le traitement de surfaces par plasma de matériaux constitués par des résines synthétiques et sur lesquelles sont destinés à être appliqués des liquides formés par des adhésifs ou des encres d'imprimerie. Le traitement de surface plasma délivré par cet appareil vise à améliorer la "mouillabilité" de surface des résines concernées, en modifiant la structure superficielle de façon à augmenter in fine la tension de surface. L'appareil à projection de plasma selon ce brevet est présenté comme permettant un traitement continu de surface rapide et efficace sur de grandes surfaces. Cet appareil comprend une tête rotative comportant une ou plusieurs buses à plasma excentrées par rapport à l'axe de rotation de la tête et chacune apte à générer un jet de plasma d'axe parallèle à cet axe de rotation.

Cette technologie commercialisée sous la dénomination "Plasma Treat<sup>®</sup>", est décrite comme un procédé de production d'un jet de plasma atmosphérique homogène et sans potentiel (relié à la terre).

Cette technologie plasma n'a jamais été appliquée aux silicones réticulés et en particulier aux polyorganosiloxanes réticulés par polyaddition  $\equiv\text{Si-H}/\equiv\text{Si-alcényle}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-vinyle}$ ).

Dans cet état de la technique, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de proposer une solution avantageuse au problème de la faible énergie de surface ("mouillabilité") des silicones, et en particulier des silicones constitués de POS réticulés par polyaddition de motifs  $\equiv\text{Si-H}$  sur des motifs  $\equiv\text{Si-alcényles}$ .

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de traitement de surface d'un article comportant du silicone réticulé, de manière à faciliter l'application de liquides, et en particulier de colles sur la surface silicone traitée.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de réalisation d'un article en silicone réticulé traité pour augmenter sa tension de surface, sans nuire aux propriétés mécaniques et/ou aux propriétés d'hydrofugation et/ou aux propriétés d'oléophobie et/ou aux qualités esthétiques des éléments en silicone réticulé.

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir un procédé d'assemblage d'articles comportant du silicone réticulé et prétraité pour augmenter la tension de surface du silicone et faciliter l'application de la colle.

5

Un autre objectif visé par les inventeurs fut la mise au point d'un composite constitué par un support souple (notamment fibreux e.g. : textile ou polymère) revêtu d'une enduction multicouches en élastomère silicone réticulé, dont la surface est dotée d'une grande tension de surface et donc d'une bonne mouillabilité vis-à-vis de liquides tels que des colles ou des peintures, ainsi que d'une force d'adhérence (mesurée selon un test de collage T) élevée, cette enduction présentant par ailleurs une bonne cohésion, de bonnes propriétés mécaniques, une bonne résistance à la froissabilité, les propriétés d'hydrofugation/"oléophobisation" habituelles des silicones et un bon aspect extérieur.

15

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne, tout d'abord un procédé de traitement de surface d'un article comportant du silicone réticulé de préférence choisi parmi les polyorganosiloxanes (POS) réticulés par polyaddition de motifs  $\equiv\text{Si-H}$  sur des motifs  $\equiv\text{Si-alcényle}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-vinyle}$ ), dans une préparation silicone comprenant :

20

25

30

- au moins un PolyOrganoSiloxane (POS) -A- à motifs  $\equiv\text{Si-alcényle}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-vinyle}$ ),
- au moins un PolyOrganoSiloxane (POS) -B- à motifs  $\equiv\text{Si-H}$ ,
- au moins un catalyseur -C- métallique –de préférence au Platine-,
- éventuellement au moins une résine POS -D- porteuse de motifs  $\equiv\text{Si-alcényle}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-vinyle}$ ),
- éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation -E-,
- éventuellement au moins un promoteur d'adhérence -F-,
- éventuellement au moins une charge minérale -G-,
- éventuellement au moins un additif fonctionnel pour conférer des propriétés spécifiques -H-;

caractérisé

35

- en ce qu'il consiste essentiellement à projeter sur au moins une partie de la surface en silicone dudit article au moins un jet de plasma,

- en ce que le plasma mis en œuvre est un plasma atmosphérique homogène,
- et en ce qu'il est réalisé en continu à l'aide d'un appareil de projection de plasma comprenant une tête rotative comportant une ou plusieurs buses à plasma, excentrées par rapport à l'axe de rotation et chacune apte à générer un jet de plasma d'axe parallèle à cet axe de rotation.

5

10

Il est du mérite des inventeurs d'avoir trouvé qu'un traitement par un plasma à froid de la surface silicone réticulée à assembler, permet d'atteindre de bonnes performances adhésives, notamment du fait de l'amélioration de la mouillabilité de la surface silicone réticulée qui autorise un bon étalement de la colle.

15

Ce plasma froid atmosphérique résulte d'une décharge électrique dans un gaz, qui se trouve ainsi activé et qui vient lécher la surface silicone réticulée à traiter.

Par "plasma froid", on entend au sens de l'invention des températures basses au niveau du contact avec le substrat, en particulier inférieures à 100°C et, dans la pratique, inférieurs à 50°C.

20

Cette technologie n'était jusqu'alors utilisée que dans le domaine du nettoyage et de la modification de surfaces de matériaux thermoplastiques, thermodurcissables, élastomères, composites, céramiques, métaux. Cette modification de surface est présentée comme permettant un nettoyage, un accroissement de la tension de surface, la neutralisation électrostatique, la création de groupes fonctionnels et un accroissement des sites d'accrochage.

25

Il est particulièrement surprenant de constater comme l'ont fait les inventeurs, qu'appliqués au silicone réticulé, ces traitements de surface au plasma permettent d'améliorer l'adhérence notamment au travers de l'accroissement de la tension de surface ("mouillabilité" notamment par les liquides adhésifs).

30

Selon une modalité préférée de l'invention, le plasma mis en œuvre est un plasma atmosphérique homogène, c'est-à-dire continu dans le temps et régulier sur la surface. Il s'agit par ailleurs d'un plasma de forte intensité.

35

Selon une modalité encore plus préférée de l'invention, le procédé de traitement de surface au plasma est réalisé en continu à l'aide d'un appareil de projection de plasma comprenant une tête rotative comportant une ou plusieurs buses à plasma, excentrées par rapport à l'axe de rotation et chacune apte à générer un jet de plasma d'axe parallèle à cet axe de rotation.

Pour plus de détails à cet égard, on se réfèrera au brevet américain US-B-6 265 690.

A titre d'exemple de technologie plasma appliquant le mode de mise en œuvre préféré sus-évoqué, on peut citer la technologie Plasma Treat® commercialisée par la Société du même nom.

Selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne un procédé de réalisation d'un article en silicone réticulé et traité au plasma comme indiqué ci-dessus, ce procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes essentielles suivantes :

- (I) mise en forme d'un élément en silicone à l'aide d'une préparation silicone liquide telle que définie ci-dessus;
- (II) réticulation de cette préparation silicone liquide mise en forme à l'étape (I);
- (III) traitement au plasma d'au moins une partie de la surface silicone réticulée.
- (IV) répétition des étapes (I) et (II).

Un tel procédé de fabrication d'articles en silicone réticulé traité plasma peut avantageusement se décliner en un procédé d'enduction silicone mono ou multicouche sur tous supports, par exemple un tissu, un non tissé ou un film polymère.

Dans un tel cas de figure, l'article comportant du silicone inclut un support -de préférence souple- et un ou plusieurs éléments en silicone réticulé formant un revêtement mono ou multicouche adhérent sur le support.

Dans le cas où l'on aurait affaire à des articles en silicone réticulé massiques, il peut s'agir par exemple de moules en silicone ou d'objets moulés en silicone.

Dans le cas d'objets moulés, les étapes (I) et (II) s'inscrivent dans le cadre d'un procédé de moulage discontinu.



Ces objets moulés peuvent être des pièces techniques destinées ou non à être assemblées pour former de plus gros ensembles.

Ces derniers peuvent aussi correspondre à un moule en silicone réalisé en plusieurs étapes, ou bien encore à une réparation d'un moule usagé  
5 nécessitant l'assemblage de pièces de réparation.

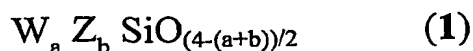
Avantageusement, le procédé de traitement de surface au plasma silicone réticulé, qu'il soit intégré ou non dans un procédé de réalisation d'articles comportant du silicone réticulé, est mis en œuvre de telle sorte que  
10 la quantité de plasma reçue par la surface en silicone est telle que l'énergie de surface de ladite surface est supérieure à 30 mN/m, de préférence comprise entre 30 et plus de 70 mN/m.

Le réglage de l'intensité du plasma appliqué à la surface silicone réticulée est à la portée de l'homme du métier, qui peut jouer sur la distance  
15 séparant la torche à plasma et la surface à traiter, ainsi que sur la vitesse de défilement et/ou sur le temps d'exposition de la surface à traiter.

Le procédé selon l'invention n'est pas limité à une seule répétition (IV) des étapes de réticulation (II) des compositions de silicone pour obtenir des composites (I) ayant uniquement deux couches d'élastomère silicone. Il est en effet entendu que les étapes d'application et de réticulation (I) et (II) peuvent se répéter autant de fois que nécessaire, pour l'obtention du nombre de couches d'élastomère silicone désirées, en prenant soin de mettre en œuvre le  
20 traitement au plasma (III) au moins sur toutes les couches réticulées intermédiaires, c'est-à-dire jusqu'à l'avant-dernière, sur laquelle est appliquée la couche supérieure externe.

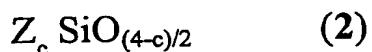
La présente invention concerne également un procédé d'assemblage d'articles comportant du silicone réticulé, de préférence par polyaddition de motifs  $\equiv\text{Si-H}$  sur des motifs  $\equiv\text{Si-alcényles}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-Vinyle}$ ), caractérisé en ce qu'au moins l'un des articles à assembler est issu de l'un des procédés définis ci-dessus et en ce que l'on utilise de la colle liquide que l'on applique sur au moins une partie des surfaces en silicone traitées.  
35

Selon les modalités remarquables de l'invention, les POS (-A-) choisis présentent des motifs siloxyle de formule :



dans laquelle :

- les symboles W, identiques ou différents, représentent chacun un groupe alcényle, de préférence un alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>;
- 5    - les symboles Z, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent non hydrolysable, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur, éventuellement halogéné et, de préférence choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, ainsi que parmi les groupes aryles,
- 10    - a est 1 ou 2, b est 0, 1 ou 2 et a + b est compris entre 1 et 3,
- éventuellement au moins une partie des autres motifs sont des motifs de formule moyenne :



15

dans laquelle W a la même signification que ci-dessus et c a une valeur comprise entre 0 et 3.

20    Les POS (-A-) peuvent être très majoritairement formés de motifs de formule (1) ou peut contenir, en outre, des motifs de formule (2). De même, ils peuvent présenter une structure linéaire. Leur degré de polymérisation est, de préférence, compris entre 2 et 5 000.

      Z est généralement choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle et phényle, 60 % molaire au moins des radicaux Z étant des radicaux méthyle.

25    Des exemples de motifs siloxyle de formule (1) sont le motif vinyl diméthylsiloxane, le motif vinylphénylméthylsiloxane et le motif vinylsiloxane.

      Des exemples de motifs siloxyle de formule (2) sont les motifs SiO<sub>4/2</sub>, diméthylsiloxane, méthylphénylsiloxane, diphénylsiloxane, méthylsiloxane et  
30    phénylsiloxane.

      Des exemples de POS (A) sont les diméthylpolysiloxanes à extrémités diméthylvinylsilyle, les copolymères méthylvinyl diméthylpolysiloxanes à extrémités triméthylsilyle, les copolymères méthylvinyl diméthylpolysiloxanes à extrémités diméthylvinylsilyle, les  
35    méthylvinylpolysiloxanes cycliques.

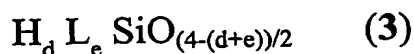
La viscosité dynamique  $\eta_d$  de ce POS (-A-) est comprise entre 0,01 et 500 Pa.s, de préférence entre 0,01 et 300 Pa.s.

De préférence, le POS (-A-) comprend au moins 98 % de motifs siloxyle  
5 D :  $-R_2SiO_{2/2}$  avec R répondant à la même définition que Z, ce pourcentage correspondant à un nombre de motifs pour 100 atomes de silicium.

De préférence, les motifs alcényles W sont des vinyles portés par des motifs siloxyles D et éventuellement M et/ou T.

10

En ce qui concerne les POS (-B-), les préférés sont choisis parmi ceux comprenant des motifs siloxyle de formule :



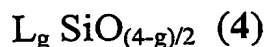
15

dans laquelle :

20

- les symboles L, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent non hydrolysable, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur, éventuellement halogéné et, de préférence choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, ainsi que parmi les groupes aryles,
- d est 1 ou 2, e est 0, 1 ou 2 et d + e a une valeur comprise entre 1 et 3 ;
- éventuellement, au moins une partie des autres motifs étant des motifs de formule moyenne :

25



dans laquelle L a la même signification que ci-dessus et g a une valeur comprise entre 0 et 3.

A titre d'exemples de POS (-B-), on peut citer le  
30 poly(diméthylsiloxyle)(méthylhydrogénosiloxyle) $\alpha,\omega$ -diméthylhydrogénosiloxane.

Les POS (-B-) peuvent être uniquement formés de motifs de formule (1) ou comporte en plus des motifs de formule (2).

Les POS (-B-) peuvent présenter une structure linéaire, ramifiée,  
35 cyclique ou en réseau. Le degré de polymérisation est supérieur ou égal à 2. Plus généralement, il est inférieur à 100.

La viscosité dynamique  $\eta_d$  de ce POS (-B-) est comprise entre 5 et 1000 mPa.s, de préférence entre 10 et 500 mPa.s.

Le groupe L a la même signification que le groupe Z ci-dessus.

Des exemples de motifs de formule (1) sont :  $H(CH_3)_2SiO_{1/2}$ ,  
5  $HCH_3SiO_{2/2}$ ,  $H(C_6H_5)SiO_{2/2}$ .

Les exemples de motifs de formule (2) sont les mêmes que ceux donnés plus haut pour les motifs de formule (2).

Des exemples de POS (-B-) sont :

- les diméthylpolysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyle,
- 10 - les copolymères à motifs (diméthyl)-(hydrogénométhyl)polysiloxanes à extrémités triméthylsilyle,
- les copolymères à motifs diméthyl-hydrogénométhylpolysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyle,
- les hydrogénométhylpolysiloxanes à extrémités triméthylsilyle,
- 15 - les hydrogénométhylpolysiloxanes cycliques,
- les résines hydrogénosiloxaniques comportant des motifs siloxyles  $M : R_3SiO_{1/2}$ ,  $Q : SiO_{4/2}$  et/ou  $T : RSiO_{3/2}$ , éventuellement  $D : -R_2SiO_{2/2}$ , avec  $R = H$  ou répondant à la même définition que L.

20 Ces groupements peuvent être éventuellement halogénés ou bien encore être choisis parmi les radicaux cyanoalkyles.

Les halogènes sont par exemple le fluor, le chlore, le brome et l'iode, de préférence le chlore ou le fluor.

25 Les POS (-A-) & (-B-) peuvent être constitués de mélanges de différentes huiles silicone.

Ces POS (-A-) & (-B-) peuvent être :

- ▶ des RTV tels que définis ci-dessus et dans les brevets US-B-3,220,972 ; 3,284,406 ; 3,436,366 ; 3,697,473 ; 4,340,709;
- ▶ des LSR tels que définis ci-dessus;
- 30 ▶ ou des EVC tels que définis ci-dessus.

De préférence, les groupements alcényle W des POS (-A-) et/ou des résines POS (-D-) sont des groupements vinyle Vi, portés par des motifs siloxyle D éventuellement M et/ou T.

35 S'agissant des résines POS (-D-), on préférera les sélectionner parmi celles, comportant au moins un reste alcényle dans sa structure et présentant

une teneur pondérale en groupe(s) alcényle(s) comprise entre 0,1 et 20 % en poids et, de préférence, entre 0,2 et 10 % en poids.

Ces résines sont des oligomères ou polymères organopolysiloxanes ramifiés bien connus et disponibles dans le commerce. Elles se présentent  
5 sous la forme de solutions, de préférence siloxaniques. Elles présentent, dans leur structure, au moins deux motifs différents choisis parmi ceux de formule  $R'_3SiO_{0,5}$  (motif M),  $R'_2SiO$  (motif D),  $R'SiO_{1,5}$  (motif T) et  $SiO_2$  (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q.

Les radicaux  $R'$  sont identiques ou différents et sont choisis parmi les  
10 radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en  $C_1 - C_6$ , les radicaux alcényles en  $C_2 - C_4$  phényle, trifluoro-3,3,3 propyle. On peut citer par exemple : comme radicaux  $R'$  alkyles, les radicaux méthyle, éthyle, isopropyle, tertibutyle et n-hexyle, et comme radicaux  $R$  alcényles, les radicaux vinyliques.

On doit comprendre que dans les résines POS (D & D') du type précité,  
15 une partie des radicaux  $R'$  sont des radicaux alcényles.

Comme exemples d'oligomères ou de polymères organopolysiloxanes ramifiés, on peut citer les résines MQ, les résines MDQ, les résines TD et les résines MDT, les fonctions alcényles pouvant être portées par les motifs M, D et/ou T. Comme exemple de résines qui conviennent particulièrement bien,  
20 on peut citer les résines MDQ ou MQ vinylées ayant une teneur pondérale en groupes vinyle comprise entre 0,2 et 10 % en poids, ces groupes vinyle étant portés par les motifs M et/ou D.

Cette résine de structure est avantageusement présente dans une concentration comprise entre 10 et 70 % en poids par rapport à l'ensemble  
25 des constituants de la composition, de préférence entre 30 et 60 % en poids et, plus préférentiellement encore, entre 40 et 60 % en poids.

La réaction de polyaddition est bien connue par l'homme du métier. On doit d'ailleurs utiliser un catalyseur dans cette réaction. Ce catalyseur peut  
30 notamment être choisi parmi les composés du platine et du rhodium. On peut, en particulier, utiliser les complexes du platine et d'un produit organique décrit dans les brevets US-A-3 159 601, US-A-3 159 602, US-A-3 220 972 et les brevets européens EP-A-0 057 459, EP-A-0 188 978 et EP-A-0 190 530, les complexes du platine et d'organosiloxanes vinylés  
35 décrits dans les brevets US-A-3 419 593, US-A-3 715 334, US-A-3 377 432 et US-A-3 814 730. Le catalyseur généralement préféré est le platine. Dans ce cas, la quantité pondérale de catalyseur (C), calculée en poids de platine-

métal, est généralement comprise entre 1 et 400 ppm, de préférence entre 2 et 100 ppm basés sur le poids total des POS (-A-) & (-B-).

En particulier dans les systèmes monocomposants, les préparations  
5 élastomères silicone comprennent en outre au moins un ralentisseur (-E-) de la réaction d'addition (inhibiteur de réticulation), choisi parmi les composés suivants :

- polyorganosiloxanes, avantageusement cycliques et substitués par au moins un alcényle, le tétraméthylvinyltétrasiloxane étant particulière-  
10 ment préféré,
- la pyridine,
- les phosphines et les phosphites organiques,
- les amides insaturés,
- les maléates alkylés,
- 15 - et les alcools acétyléniques.

Ces alcools acétyléniques, (Cf. FR-B-1 528 464 et FR-A-2 372 874), qui font partie des bloqueurs thermiques de réaction d'hydrosilylation préférés, ont pour formule :



20 formule dans laquelle :

- R est un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ;
- R' est H ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ;
- les radicaux R, R' et l'atome de carbone situé en  $\alpha$  de la triple liaison pouvant éventuellement former un cycle ;
- 25 - le nombre total d'atomes de carbone contenu dans R et R' étant d'au moins 5, de préférence de 9 à 20.

Lesdits alcools sont, de préférence, choisis parmi ceux présentant un point d'ébullition supérieur à 250° C. On peut citer à titre d'exemples :

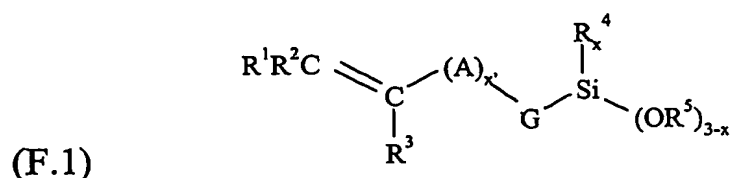
- 30 - l'éthynyl-1-cyclohexanol 1 ;
- le méthyl-3 dodécyne-1 ol-3 ;
- le triméthyl-3,7,11 dodécyne-1 ol-3 ;
- le diphenyl-1,1 propyne-2 ol-1 ;
- l'éthyl-3 éthyl-6 nonyne-1 ol-3 ;
- 35 - le méthyl-3 pentadécyne-1 ol-3.

Ces alcools  $\alpha$ -acétyléniques sont des produits du commerce.

Un tel ralentisseur (-E-) est présent à raison de 3 000 ppm au maximum, de préférence à raison de 10 à 2000 ppm par rapport au poids total des organopolysiloxanes (-A-) & (-B-).

Dans un mode de réalisation avantageux du procédé selon l'invention, on peut utiliser un promoteur d'adhérence (-F-). Ce promoteur d'adhérence (-F-) peut par exemple comprendre :

(-F.1-) au moins un organosilane alcoxylé répondant à la formule générale suivante :



dans laquelle :

- $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  sont des radicaux hydrogénés ou hydrocarbonés identiques ou différents entre eux et représentant l'hydrogène, un alkyle linéaire ramifié en  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  ou un phényle éventuellement substitué par au moins un alkyle en  $\text{C}_1 - \text{C}_3$  ;
  - A est un alkylène linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  ;
  - G est un lien valenciel ;
  - $\text{R}^4$  et  $\text{R}^5$  sont des radicaux identiques ou différents et représentent un alkyle en  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  linéaire ou ramifié ;
  - $x' = 0$  ou 1
  - $x = 0$  à 2,
- ledit composé (F.1) étant de préférence du vinyltriméthoxysilane (VTMS) ;

(-F.2-) au moins un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy, ledit composé (F.2) étant de préférence du 3-Glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO) ;

(-F.3-) au moins un chélate de métal M et/ou un alcoxyde métallique de formule générale  $\text{M}(\text{OJ})_n$ , avec  $n = \text{valence de M}$  et J = alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1 - \text{C}_8$ , M étant choisi dans le groupe

formé par : Ti, Zr, Ge, Li, Mn, Fe, Al, Mg, ledit composé (F.3) étant de préférence du titanate de tert.butyle.

Les proportions des (-F.1-), (-F.2-) et (-F.3-), exprimée en % en poids par rapport au total des trois, sont de préférence les suivantes :

(-F.1-)	$\geq 10$ ,
(-F.2-)	$\geq 10$ ,
(-F.3-)	$\leq 80$ .

Par ailleurs, ce promoteur d'adhérence (-F-) est de préférence présent à raison de 0,1 à 10 %, de préférence 0,5 à 5 % et plus préférentiellement encore 1 à 2,5 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la préparation.

Les préparations utilisées dans le procédé selon l'invention peuvent comprendre une charge (-G-) qui sera de préférence minérale. Elle peut être constituée par des produits choisis parmi les matières siliceuses (ou non).

S'agissant des matières siliceuses, elles peuvent jouer le rôle de charge renforçante ou semi-renforçante.

Les charges siliceuses renforçantes sont choisies parmi les silices colloïdales, les poudres de silice de combustion et de précipitation ou leur mélange.

Ces poudres présentent une taille moyenne de particule généralement inférieure à 0,1  $\mu\text{m}$  et une surface spécifique BET supérieure à 50  $\text{m}^2/\text{g}$ , de préférence comprise entre 100 et 300  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Les charges siliceuses semi-renforçantes telles que des terres de diatomées ou du quartz broyé, peuvent être également employées.

En ce qui concerne les matières minérales non siliceuses, elles peuvent intervenir comme charge minérale semi-renforçante ou de bourrage. Des exemples de ces charges non siliceuses utilisables seules ou en mélange sont le noir de carbone, le dioxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'alumine hydratée, la vermiculite expansée, le zircone, un zirconate, la vermiculite non expansée, le carbonate de calcium, l'oxyde de zinc, le mica, le talc, l'oxyde de fer, le sulfate de baryum et la chaux éteinte. Ces charges ont une granulométrie généralement comprise entre 0,01 et 300  $\mu\text{m}$  et une surface BET inférieure à 100  $\text{m}^2/\text{g}$ .

De façon pratique mais non limitative, la charge employée est une silice.



La charge peut être traitée à l'aide d'un agent de compatibilisation approprié et notamment l'hexaméthylidisilazane. Pour plus de détails à cet égard, on peut se référer par exemple au brevet FR-B-2 764 894.

Sur le plan pondéral, on préfère mettre en œuvre une quantité de charge comprise entre 5 et 30, de préférence entre 7 et 20 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la préparation.

Concernant les additifs fonctionnels (H) susceptibles d'être mise en oeuvre, il peut s'agir de produits couvrants tels que par exemple des pigments/colorants ou des stabilisants.

Dans le procédé selon l'invention, on peut également utiliser un système bicomposant précurseur des préparations. Ce système bicomposant est caractérisé :

- en ce qu'il se présente en deux parties P1 et P2 distinctes destinées à être mélangées pour former la composition en ce que l'une de ces parties P1 et P2 comprend le catalyseur (C) et une seule espèce (-A-) ou (-B-) de polyorganosiloxane; et
- en ce que la partie P1 ou P2 contenant le polyorganosiloxane (-B-) est exempte de composé (-F.3-) du promoteur (-F-).

C'est ainsi que la composition peut, par exemple, être constituée d'une partie A comprenant les composés (-F.1-) et (-F.2-) tandis que la partie P2 contient le composé (-F.3-).

Pour obtenir la composition élastomère silicone bicomposant P1 - P2.

Dans le cas où une charge est mise en oeuvre, il est avantageux de préparer tout d'abord un empâtage primaire en mélangeant une charge minérale, au moins une partie du POS (-B-), ainsi qu'au moins une partie du polyorganosiloxane (-A-).

Cet empâtage sert de base pour obtenir, d'une part, une partie P1 résultant du mélange de ce dernier avec le polyorganosiloxane (-B-) éventuellement un inhibiteur de réticulation et enfin les composés (-F.1-) et (-F.2-) du promoteur (-F-). La partie P2 est réalisée par mélange d'une partie de l'empâtage visé ci-dessus et de polyorganosiloxane (-A-), de catalyseur (Pt) et de composés (-F.3-) du promoteur (-F-).

La viscosité des parties P1 et P2 et de leur mélange peut être ajustée en jouant sur les quantités des constituants et en choisissant les polyorganosiloxanes de viscosité différente.

Dans le cas où un ou plusieurs additifs fonctionnels (H) sont employés, ils sont répartis dans les parties P1 et P2 selon leur affinité avec le contenu de P1 et P2.

Une fois mélangées l'une à l'autre les parties P1 et P2 forment une  
5 préparation élastomère silicone (RTV-2) prête à l'emploi, qui peut être par exemple appliquée sur un support par tout moyen d'imprégnation approprié (par exemple foulardage), et éventuellement tout moyen d'enduction approprié (par exemple racle ou cylindre).

10 Un autre objet de l'invention est constitué par un composite ou un revêtement élastomère réticulé susceptible d'être obtenu par l'un des procédés définis ci-dessus, et caractérisé en ce qu'il présente une force d'adhérence, mesurée selon un test de pelage T, supérieure à 2,7 N/cm, de préférence  
15 supérieure ou égale à 2,8 N/cm et plus préférentiellement encore comprise entre 3 et 10 N/cm.

A la connaissance des inventeurs, des valeurs de force d'adhérence aussi élevées n'ont jamais été atteintes pour la surface silicone d'un composite de ce type, puisque le traitement au plasma n'a jamais été envisagé auparavant pour  
20 les silicones réticulés notamment par polyaddition.

### Description des figures :

- 25 → La figure 1 est un schéma du dispositif utilisé pour le test de pelage et montrant l'assemblage par collage de deux supports siliconés par l'intermédiaire de leurs revêtements silicone, sur lesquels se succèdent des bandes traitées selon l'invention et des bandes témoins non traitées .
- La figure 2 est un schéma montrant les conditions de pelage dites à 180°.
- 30 → La figure 3 montre le graphe des forces d'adhérence mesurées lors du test de pelage.

Les exemples présentés ci-après démontrent la performance du procédé selon l'invention et ses avantages par rapport à l'art antérieur.

**EXEMPLE I :****I.1 Préparation mise en forme et réticulation d'une composition silicone**

- 5 Il s'agit d'une composition silicone déposée en couche mince sur voile textile.

Le voile textile est un tissu de polyamide 66 de 470 dtex.

Il est recouvert de 50 g/m<sup>2</sup> de silicone au moyen d'une racle ; la partie silicone est réticulée par passage dans un four à 160°C pendant 2 minutes.

- 10 La composition silicone est obtenue par mélange progressif dans un réacteur à température ambiante, des composants suivants dans les proportions indiquées ci-après (parties en poids)::

- 47,7 parties d'une résine M M(Vi) D(Vi) DQ contenant env. 0.6% de Vi,
- 15 - 30,6 parties de PolyDiMéthylSiloxane (PDMS )  $\alpha$ ,  $\omega$ -diMeVi de viscosité 100 Pa.s contenant env. 0,08% de Vi,
- 15 parties de PDMS  $\alpha$ , $\omega$ -diMeVi de viscosité 10 Pa.s contenant environ 0,135% de Vi,
- 5 parties de poly (diMe) (Mehydrogénénosiloxy)  $\alpha$ ,  $\omega$ -diMehydrogénosiloxy, de viscosité 25mPa.s et contenant 20% de  $\equiv$ Si-H,
- 20 - 0,023 parties d'ethynylcyclohexanol,
- 0,91 parties de vinyltriméthoxysilane,
- 0,91 parties de 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane,
- 0,36 parties de titanate de butyle,
- 25 - 0,02 parties de catalyseur de réticulation au platine Karstedt.

Le composite est préparé plusieurs jours avant l'expérience.

**Légende :**

- 30 → Les motifs siloxyles M, D, T, Q du POS ci-dessus sont définis comme suit :
- motif M =  $R_3 SiO_{1/2}$
  - motif D =  $R_2 SiO_{2/2}$
  - motif T =  $RSiO_{3/2}$
  - 35 - motif Q =  $SiO_{4/2}$

Les radicaux R sont identiques ou différents et correspondent à un radical alkyle (e.g. méthyle, éthyle, isopropyle, tertibutyle et n-hexyle), à un hydroxyle ou à un alcényle (e.g. vinyle, allyle)

→ Me = méthyle ; Vi = vinyle

5

## **I.2. Traitement de surface**

Le traitement est effectué au moyen d'une torche de plasma atmosphérique auprès de la société PLASMA TREAT®. Ces torches fonctionnent sous air ; un dispositif par rotation permet un traitement en bande de 40 mm.

10

La torche est positionnée au-dessus du support à traiter que l'on fait défiler à une vitesse imposée. Les conditions retenues sont :

- Condition 1 = distance 10 mm ; vitesse 5 m/min.
- Condition 2 = distance 6 mm ; vitesse 4 m/min ; 2 passages.

15

## **I.3 Evaluation de l'énergie de surface**

L'énergie de surface des supports est estimée au travers de la capacité d'étalement d'encres de diverses tensions de surface.

20 On obtient :

- |               |                     |                              |
|---------------|---------------------|------------------------------|
| - Initial     |                     | < 30 mN/m (attendue 21 mN/m) |
| - Condition 1 | mesurable immédiate | 32-36 mN/m                   |
| - Condition 2 | mesurable immédiate | ~ 72 mN/m                    |
| - Condition 2 | mesure après 30 min | 32-36 mN/m                   |

25

## **I.4 Test de pelage**

La performance de collage est appréciée par un test quantitatif de pelage selon les conditions ci-dessous.

30 Une couche régulière de colle silicone de 50 g/m<sup>2</sup> est déposée du côté siliconé d'un premier support puis le second support est appliqué sur cette couche de colle aussi par son coté siliconé. On veille à ce que les bandes qui correspondent au traitement effectué par la torche plasma soient bien superposées selon le schéma de la Figure 1 annexée, dans laquelle :

35 La référence 1 correspond au premier support.

La référence 2 correspond à la colle.

La référence 3 correspond au deuxième support.

La référence DP correspond à la direction de pelage.

La référence 1 correspond aux zones traitées.

La colle utilisée répond à la formule suivante :

- 49 parties d'une résine M M(Vi) D(Vi) DQ contenant env. 0.9 % de Vi,
- 14,2 parties de PDMS  $\alpha$ ,  $\omega$ -diMeVi de viscosité 10 Pa.s contenant env. 0.135 % de Vi,
- 31,6 parties d'une silice broyée de granulométrie moyenne environ 2 $\mu$ m,
- 2,8 parties de poly (diMe)(Mehydrogénénosiloxy)  $\alpha$ ,  $\omega$ -diMehydrogénénosiloxy, de viscosité 25mPa.s et contenant 20% de SiH,
- 0,02 parties d'ethynylcyclohexanol,
- 0,9 parties de vinyltriméthoxysilane,
- 0,9 parties de 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane,
- 0,35 parties de titanate de butyle,
- 0,02 parties de catalyseur de réticulation au platine

Le complexe testé est réalisé 24 h après le traitement des supports sous la torche plasma. L'ensemble du complexe ainsi préparé est mis à cuire pendant 3 min à 160°C sous légère pression.

L'assemblage est testé dans des conditions de pelage T à 180° C en utilisant un dynamomètre dont la traverse se déplace à la vitesse constante de 50 mm/min.

La Figure 2 annexée illustre ce test de pelage T.

Les valeurs d'adhérence sont exprimées en N/cm.

La répétabilité du test a été évaluée à  $\pm 3,5$  %.

### I.5 Résultat de pelage

Le graphe de l'expérience de pelage recueilli est reproduit Figure 3 annexée. Il montre clairement des forces d'adhérence supérieures au niveau des bandes traitées.

Les valeurs de force d'adhérence extraites de ce graphe sont reportées dans le tableau 1 ci-dessous.

**TABLEAU 1**

Surface traitée	Paramètres du traitement	Force de pelage (N)	Type rupture
-----------------	--------------------------	---------------------	--------------

Silicone sur tissu PA 66	Sans traitement	2.1	RA
	<i>Traitement en condition 1</i>	3.3	RA
	Sans traitement	2.2	RA
	<i>Traitement en condition 2</i>	3.5	RA
	Sans traitement	2.7	RA

Il n'y a pas d'effet clair de l'intensité du traitement et la rupture reste adhésive mais l'évaluation étant pratiquée de façon très tardive, ce résultat  
5 reste extrêmement positif.

En effet on a vu que la modification de surface s'estompe rapidement ; néanmoins 24 heures plus tard la force de pelage sur les zones traitées, est encore 50% plus élevée que sur les zones non traitées.

## REVENDEICATIONS

5       -1- Procédé de traitement de surface d'un article comportant du silicone réticulé de préférence choisi parmi les polyorganosiloxanes (POS) réticulés par polyaddition de motifs  $\equiv\text{Si-H}$  sur des motifs  $\equiv\text{Si-alcényle}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-vinyle}$ ), dans une préparation silicone comprenant :

- au moins un PolyOrganoSiloxane (POS) -A- à motifs  $\equiv\text{Si-alcényle}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-vinyle}$ ),
- au moins un PolyOrganoSiloxane (POS) -B- à motifs  $\equiv\text{Si-H}$ ,
- 10   • au moins un catalyseur -C- métallique –de préférence au Platine-,
- éventuellement au moins une résine POS -D- porteuse de motifs  $\equiv\text{Si-alcényle}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-vinyle}$ ),
- éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation –E-,
- éventuellement au moins un promoteur d'adhérence –F-,
- 15   • éventuellement au moins une charge minérale –G-,
- éventuellement au moins un additif fonctionnel pour conférer des propriétés spécifiques –H-;

caractérisé

- 20   ○ en ce qu'il consiste essentiellement à projeter sur au moins une partie de la surface en silicone dudit article au moins un jet de plasma,
- en ce que le plasma mis en œuvre est un plasma atmosphérique homogène,
- et en ce qu'il est réalisé en continu à l'aide d'un appareil de
- 25   projection de plasma comprenant une tête rotative comportant une ou plusieurs buses à plasma, excentrées par rapport à l'axe de rotation et chacune apte à générer un jet de plasma d'axe parallèle à cet axe de rotation.

30       -2- Procédé de réalisation d'un article en silicone réticulé traité selon le procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes essentielles suivantes :

- (I) mise en forme d'un élément en silicone à l'aide d'une préparation silicone liquide telle que définie dans la revendication 1;
- 35   • (II) réticulation de cette préparation silicone liquide mise en forme à l'étape (I);
- (III) traitement au plasma d'au moins une partie de la surface silicone réticulée;

- (IV) répétition des étapes (I) et (II).

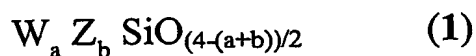
5       -3- Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la quantité de plasma reçue par la surface en silicone est telle que l'énergie de surface de ladite surface est supérieure à 30 mN/m, de préférence comprise entre 30 et plus de 70 mN/m.

10       -4- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'article comportant du silicone inclut un support —de préférence souple— et un ou plusieurs éléments en silicone réticulé formant un revêtement mono ou multicouche adhérent sur le support.

15       -5- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'article comportant du silicone est un moule ou un objet moulé en silicone.

20       -6- Procédé d'assemblage d'articles comportant du silicone réticulé de préférence choisi parmi les polyorganosiloxanes (POS) réticulés par polyaddition de motifs  $\equiv\text{Si-H}$  sur des motifs  $\equiv\text{Si-alcényle}$  (de préférence  $\equiv\text{Si-vinyle}$ ), caractérisé en ce qu'au moins l'un des articles à assembler est issu du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 et en ce que l'on utilise de la colle liquide que l'on applique sur au moins une partie des surfaces en silicone traitées.

25       -7- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel les POS (-A-) choisis présentent des motifs siloxyle de formule :

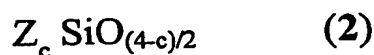


30       dans laquelle :

- les symboles W, identiques ou différents, représentent chacun un groupe alcényle, de préférence un alcényle en  $\text{C}_2\text{-C}_6$ ;
- les symboles Z, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent non hydrolysable, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur, éventuellement halogéné et, de préférence choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, ainsi que parmi les groupes aryles,
- a est 1 ou 2, b est 0, 1 ou 2 et a + b est compris entre 1 et 3,

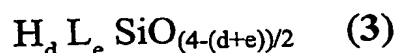


- éventuellement au moins une partie des autres motifs sont des motifs de formule moyenne :



5 dans laquelle W a la même signification que ci-dessus et c a une valeur comprise entre 0 et 3.

- 8- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans  
10 lequel les POS (-B-) choisis présente des motifs siloxyle de formule :



dans laquelle :

- 15 - les symboles L, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent non hydrolysable, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur, éventuellement halogéné et, de préférence choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, ainsi que parmi les groupes aryles,  
20 - d est 1 ou 2, e est 0, 1 ou 2 et d + e a une valeur comprise entre 1 et 3 ;  
- éventuellement, au moins une partie des autres motifs étant des motifs de formule moyenne :



dans laquelle L a la même signification que ci-dessus et g a une valeur comprise entre 0 et 3.

- 30 -9- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les groupements alcényle W des POS (-A-) et/ou des résines POS (-D-) sont des groupements vinyle Vi, portés par des motifs siloxyle D éventuellement M et/ou T.

**-10-** Revêtement élastomère silicone réticulé susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 et 6 à 9, caractérisé en ce qu'il présente une force d'adhérence, mesurée selon un test  
5 de pelage T, supérieure à 2,7 N/cm, de préférence supérieure ou égale à 2,8 N/cm et plus préférentiellement encore comprise entre 3 et 10 N/cm.

1/1

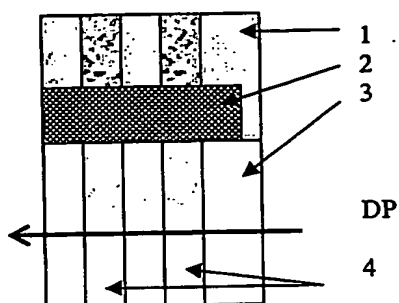


Fig.1

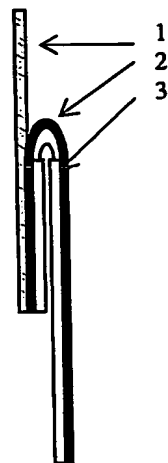


Fig.2

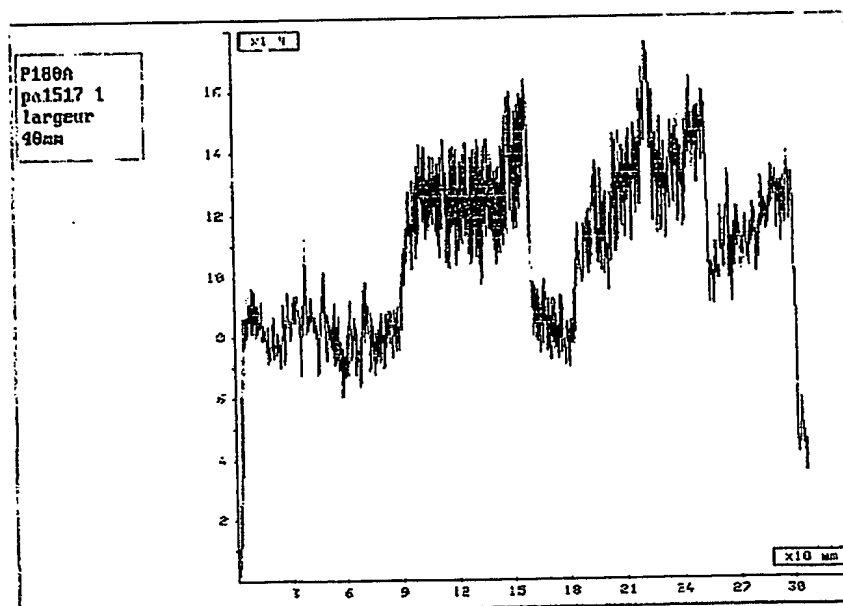


Fig.3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT 03/50013

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 B29C59/14 C08J7/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 147 397 A (KNIGHT PATRICIA M ET AL) 15 September 1992 (1992-09-15) column 3, line 23 - line 58 column 7, line 60 - column 8, line 34 column 9, line 27 - line 55; example 1 ---	1-6, 10
X	US 2002/012756 A1 (BRANDT RAINER ET AL) 31 January 2002 (2002-01-31) paragraph '0002! paragraph '0010! paragraph '0016! - paragraph '0023! paragraph '0028! paragraph '0033! - paragraph '0034! paragraph '0040! --- -/--	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 October 2003

Date of mailing of the international search report

27/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fageot, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT 03/50013

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 508 606 A (ANDRADE JOSEPH D ET AL) 2 April 1985 (1985-04-02) column 4, line 39 -column 5, line 45; example 1 ----	1-3,5
X	US 5 364 662 A (DOMENICO EDWARD D ET AL) 15 November 1994 (1994-11-15) column 1, line 53 - line 63 column 2, line 35 -column 3, line 14 column 4, line 7 -column 5, line 41 ----	1,2
X	DE 199 46 252 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 5 April 2001 (2001-04-05) abstract column 2, line 21 - line 63 ----	1
A	FR 2 617 760 A (SOURIAU & CIE) 13 January 1989 (1989-01-13) the whole document ----	1-6
A	WO 01 78891 A (REIMER KARL) 25 October 2001 (2001-10-25) page 6, line 14 - line 24 page 10, line 23 -page 11, line 8 page 16, line 1 - line 8 page 20, line 22 -page 21, line 15 ----	1-6
A	US 6 265 690 B1 (BUSKE CHRISTIAN ET AL) 24 July 2001 (2001-07-24) cited in the application the whole document -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/50013

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5147397	A	15-09-1992	AU 8307891 A	04-02-1992
			DE 69122962 D1	05-12-1996
			DE 69122962 T2	10-04-1997
			EP 0537290 A1	21-04-1993
			JP 3017285 B2	06-03-2000
			JP 6500184 T	06-01-1994
			US 5344449 A	06-09-1994
			WO 9200708 A1	23-01-1992
			US 5262097 A	16-11-1993
US 2002012756	A1	31-01-2002	DE 10011276 A1	13-09-2001
			BR 0100938 A	30-10-2001
			CA 2339673 A1	08-09-2001
			EP 1132195 A2	12-09-2001
			JP 2001295051 A	26-10-2001
			NO 20011154 A	09-09-2001
			PL 346292 A1	10-09-2001
US 4508606	A	02-04-1985	NONE	
US 5364662	A	15-11-1994	NONE	
DE 19946252	A	05-04-2001	DE 19946252 A1	05-04-2001
			WO 0123916 A1	05-04-2001
			EP 1216426 A1	26-06-2002
FR 2617760	A	13-01-1989	FR 2617760 A1	13-01-1989
			DE 3868999 D1	16-04-1992
			EP 0298869 A1	11-01-1989
			ES 2032577 T3	16-02-1993
			JP 1036430 A	07-02-1989
WO 0178891	A	25-10-2001	AU 5362201 A	30-10-2001
			BR 0110082 A	01-07-2003
			CA 2406050 A1	25-10-2001
			CN 1440307 T	03-09-2003
			EP 1299183 A2	09-04-2003
			WO 0178891 A1	25-10-2001
			US 2002038925 A1	04-04-2002
US 6265690	B1	24-07-2001	DE 29805999 U1	25-06-1998
			WO 9952333 A1	14-10-1999
			EP 0986939 A1	22-03-2000
			JP 2002500818 T	08-01-2002

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PC 03/50013

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 B29C59/14 C08J7/18

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 B29C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 147 397 A (KNIGHT PATRICIA M ET AL) 15 septembre 1992 (1992-09-15) colonne 3, ligne 23 - ligne 58 colonne 7, ligne 60 - colonne 8, ligne 34 colonne 9, ligne 27 - ligne 55; exemple 1 ---	1-6, 10
X	US 2002/012756 A1 (BRANDT RAINER ET AL) 31 janvier 2002 (2002-01-31) alinéa '0002! alinéa '0010! alinéa '0016! - alinéa '0023! alinéa '0028! alinéa '0033! - alinéa '0034! alinéa '0040! --- -/--	1-4

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 octobre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/10/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Fageot, P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PC 03/50013

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 508 606 A (ANDRADE JOSEPH D ET AL) 2 avril 1985 (1985-04-02) colonne 4, ligne 39 - colonne 5, ligne 45; exemple 1 ----	1-3,5
X	US 5 364 662 A (DOMENICO EDWARD D ET AL) 15 novembre 1994 (1994-11-15) colonne 1, ligne 53 - ligne 63 colonne 2, ligne 35 - colonne 3, ligne 14 colonne 4, ligne 7 - colonne 5, ligne 41 ----	1,2
X	DE 199 46 252 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 5 avril 2001 (2001-04-05) abrégé colonne 2, ligne 21 - ligne 63 ----	1
A	FR 2 617 760 A (SOURIAU & CIE) 13 janvier 1989 (1989-01-13) le document en entier ----	1-6
A	WO 01 78891 A (REIMER KARL) 25 octobre 2001 (2001-10-25) page 6, ligne 14 - ligne 24 page 10, ligne 23 - page 11, ligne 8 page 16, ligne 1 - ligne 8 page 20, ligne 22 - page 21, ligne 15 ----	1-6
A	US 6 265 690 B1 (BUSKE CHRISTIAN ET AL) 24 juillet 2001 (2001-07-24) cité dans la demande le document en entier -----	1



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PC 03/50013

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5147397	A	15-09-1992	AU 8307891 A	04-02-1992
			DE 69122962 D1	05-12-1996
			DE 69122962 T2	10-04-1997
			EP 0537290 A1	21-04-1993
			JP 3017285 B2	06-03-2000
			JP 6500184 T	06-01-1994
			US 5344449 A	06-09-1994
			WO 9200708 A1	23-01-1992
			US 5262097 A	16-11-1993
US 2002012756	A1	31-01-2002	DE 10011276 A1	13-09-2001
			BR 0100938 A	30-10-2001
			CA 2339673 A1	08-09-2001
			EP 1132195 A2	12-09-2001
			JP 2001295051 A	26-10-2001
			NO 20011154 A	09-09-2001
			PL 346292 A1	10-09-2001
US 4508606	A	02-04-1985	AUCUN	
US 5364662	A	15-11-1994	AUCUN	
DE 19946252	A	05-04-2001	DE 19946252 A1	05-04-2001
			WO 0123916 A1	05-04-2001
			EP 1216426 A1	26-06-2002
FR 2617760	A	13-01-1989	FR 2617760 A1	13-01-1989
			DE 3868999 D1	16-04-1992
			EP 0298869 A1	11-01-1989
			ES 2032577 T3	16-02-1993
			JP 1036430 A	07-02-1989
WO 0178891	A	25-10-2001	AU 5362201 A	30-10-2001
			BR 0110082 A	01-07-2003
			CA 2406050 A1	25-10-2001
			CN 1440307 T	03-09-2003
			EP 1299183 A2	09-04-2003
			WO 0178891 A1	25-10-2001
			US 2002038925 A1	04-04-2002
US 6265690	B1	24-07-2001	DE 29805999 U1	25-06-1998
			WO 9952333 A1	14-10-1999
			EP 0986939 A1	22-03-2000
			JP 2002500818 T	08-01-2002